Über

Hydroxylaminabkömmlinge

der

Bernsteinsäure und Glutarsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN ANGEFÜGTEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM MITTWOCH, DEN 12. AUGUST 1891,

VON

FRITZ GARNY.

AUS FRANKFURT A. M.

OPPONENTEN:

Herr O. GOLDBECK, Dd. phil.
Herr B. VON WORINGEN, cand. phil.
Herr B. ARNDT, cand. iur.

BERLIN.

DRUCK VON M. DRIESNER, KLOSTERSTR. 50.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Die vorliegende Untersuchung behandelt einige Hydroxylaminabkömmlinge der Bernsteinsäure und Glutarsäure. Bevor ich die experimentellen Ergebnisse mitteile, sei es mir gestattet, an der Hand der Litteratur einen kurzen Überblick über diese beiden Säuren sowie über einige ihrer Derivate zu geben.

I. Bernsteinsäure.

Bildungsweisen und Konstitution.

Die Bernsteinsäure ist schon seit langer Zeit bekannt. Agricola spricht bereits im Jahre 1550 in seiner Abhandlung „de natura fossilium" von der salzartigen Subsanz, welche durch Destillation des Bernsteins erhalten werden kann. Libavius erwähnt sie 1595 in seiner Alchymia, ebenso Oswald Croll 1608 in seiner Basilica chimica. Die früheren Ansichten über diesen Körper waren sich sehr widersprechend. Mehrere Chemiker hielten ihn für ein flüchtiges Alkali, andere für schwefelhaltig. Doch schon Lemery erkannte 1675 seine Natur richtig. Dass das Bernsteinsalz eine Säure sei, bewiesen dann auch Barchusen in seiner Pyrosophia 1696, sowie Boulduc 1699 vor der Pariser Akademie und Boerhave 1732 in seinen Elementis chemiae. Bourdelin behauptete 1742 in den Memoiren der Pariser Akademie, das Bernsteinsalz enthalte Salzsäure, andere hielten diese Beimengung für Salpetersäure. Erst Pott zeigte 1753 in den Schriften der Berliner Akademie, dass die Bernsteinsäure eine eigentümliche Säure sei, die die meiste Analogie mit den Pflanzensäuren habe. Es bestätigten dies die ausführlicheren Untersuchungen, welche Stockar von Neuforn aus Schaffhausen 1760 in seiner Dissertatio de succino veröffentlichte.

Es folgen nun eine Reihe von Abhandlungen über die Bernsteinsäure und ihre Salze von Wenzel, Richter, Buchholz, John, Klaproth, Eckeberg, Gehlen, Moser, Tromsdorf und

d'Arcet, in denen vieles zur Kenntnis ihrer Eigenschaften beigetragen wird. Aber erst Berzelius gelang es, ihre Konstitution richtig zu erkennen. In den Jahren 1843 und 1844 veröffentlichen Döpping[1]) und Fehling[2]) zwei grosse Arbeiten hierüber. Der erstere kommt zu dem Resultat, dass er es mit einer einbasischen Säure zu thun habe. Letzterer versucht an der Hand von vielen Salzen zu zeigen, dass es drei Bernsteinsäuren gebe, analog den drei Phosphorsäuren, die ein-, zwei- und dreibasisch seien. Die ursprüngliche „krystallisierte Säure" schmelze bei 180°. Erhitze man diese auf 140°, so verliere sie Wasser und gehe in eine bei 160° schmelzende „sublimierte Säure" über. Bei hoher Temperatur gehe noch mehr Wasser fort, und es bilde sich die „wasserfreie Säure", die bei 145° schmelze. Wie sich später herausgestellt hat, waren dies nur Gemenge der Säure mit ihrem Anhydrid.

Von hervorragendem Interesse waren Versuche, die R. Schmitt[3]) 1857 anstellte. Er behandelte Äpfel- und Weinsäure im geschlossenen Rohre mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure bei 130° und erhielt Bernsteinsäure, analog der Umwandlung von Milchsäure in Propionsäure, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH(OH)\,COOH \end{array} + 2\,HJ = \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} + J_2 + H_2O$$

Die Beziehung von Fumar- und Maleïnsäure zu Bernsteinsäure wurde von Kekulé[4]) ergründet. Behandelt man nämlich die ersteren mit Natriumamalgam, so addieren sie zwei Atome Wasserstoff nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH \cdot COOH \\ \| \\ CH \cdot COOH \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

Ebenso reagiert auch Acetylendicarbonsäure.[5])

---

[1]) Döpping, Ann. Chem. Pharm. 47. 253.
[2]) Fehling. Ibid. 49. 154.
[3]) Schmitt. Ibid. 114. 106.
[4]) Kekulé, Ibid. Spl. 1. 133.
[5]) Bandrowski, Ber. d. d. chem. Ges. XII. 2212.

Die Konstitution der Bernsteinsäure wurde aber besonders klargelegt durch Maxwel Simpson[1]) im Jahre 1861. Er ging von der Betrachtung aus, dass diese Säure zu dem Glycoll in demselben Verhältnis steht wie die Propionsäure zu dem Äthylalkohol. Diese Säure entsteht bei der Behandlung der Cyanverbindung des Radikals dieses Alkohols mit Kalihydrat. Also müsste auch Bernsteinsäure aus der Cyanverbindung des Glycolls auf diese Weise gebildet werden. Die Vermutung wurde durch den Versuch bestätigt. Simpson verfuhr folgendermassen: Er kochte Äthylenbromid und Cyankalium am Rückflusskühler. Sobald die Einwirkung vollständig war, wurde die alkoholische Flüssigkeit von dem Bromkalium abgegossen, einige Stücke Ätzkali zugesetzt und das Ganze einige Tage lang im Wasserbade erhitzt. Es entwickelten sich Ströme von Ammoniak. Nachdem dies aufgehört hatte, behandelte er den Rückstand mit einem beträchtlichen Überschuss von Salzsäure. Als nach dem Erwärmen keine sauren Dämpfe mehr entwichen, digerierte er mit absolutem Alkohol, filtrierte und verdampfte das Filtrat zur Trockne. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot CN \end{array} + 4\,H_2O = \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} + 2\,NH_3$$

Fast zu gleicher Zeit hatte Geuther[2]) dieselbe Synthese gefunden, nur mit dem Unterschiede, dass er Äthylenchlorid anwandte.

Eigentümlich ist die Bildung der Bernsteinsäure aus Äthylidenchlorid[3]), Cyankalium und Zersetzen des Produktes durch Kochen mit Kalilauge. Man erhält nicht etwa, wie zu erwarten wäre, Äthylidenbernsteinsäure $CH_3\,CH(COOH)_2$, sondern die gewöhnliche Äthylenbernsteinsäure.

A. Müller[4]) und Richter[5]) stellten 1864 und 1868 die letztere Säure synthetisch aus dem Cyanid der β-Jodpropionsäure durch Behandeln mit Alkalien oder Säuren dar nach der Gleichung:

---

[1]) Simpson, Ann. Chem. Pharm. 118. 373.
[2]) Geuther, Ann. Chem. Pharm. 120. 268.
[3]) Erlenmeyer und Mühlheimer, Krit. Zeitschr. 10. 593.
[4]) Müller, Ann. Chem. Pharm. 131. 350.
[5]) Richter, Zeitschr. Chem. 1868. 449.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} + 2\,H_2O = \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array} + NH_3$$

Danach kann man die Bernsteinsäure auch als β-Carboxylpropionsäure auffassen.

Steiner[1]) lehrte 1874 eine neue Bildung kennen. Er liess Bromessigsäure bei 130° auf fein verteiltes Silber wirken und erhielt so Bernsteinsäure nach der Gleichung:

$$2\,CH_2\,Br\,COOH + 2\,Ag = C_2H_4(COOH)_2 + 2\,Ag\,Br.$$

Nachdem schon Nöldecke[2]) 1868 diese Säure durch Verseifen des Acetbernsteinsäureesters gewonnen, den er durch Einwirkung von Monochloressigsäureester auf die Natriumverbindung des Acetessigsäureesters darstellte, aber den Verlauf der Reaktion falsch interpretiert hatte, gelang es Conrad[3]) 1877 diese Reaktion richtig aufzuklären. Sie verläuft nach den Gleichungen:

1)
$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \cdot CH\,Na \\ | \\ COO \cdot C_2H_5 \end{array} + Cl\,CH_2\,COO\,C_2H_5 = \begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COO \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5 \end{array} + Na\,Cl$$

2)
$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COO \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot COO\,C_2H_5 \end{array} + 3\,KOH = CH_3 \cdot COOK + \begin{array}{l} CH_2 \cdot COOK \\ | \\ CH_2 \cdot COOK \end{array} + 2\,C_2H_5\,OH$$

Die Bernsteinsäure entsteht ferner bei vielen Oxydationsprozessen, vorzüglich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Fette und die kohlenstoffreichen Fettsäuren. Beobachtet ist ihre Bildung auf diese Weise aus Stearinsäure[4]), Wallrat[5]), japanischem Wachs[6]), Bienenwachs[7]), Sebacin- und Azelaïn-

[1]) Steiner, Ber. d. d. chem. Ges. VII. 184.
[2]) Nöldecke, Ann. Chem. Pharm. 149. 224.
[3]) Conrad. Ibid. 188. 218.
[4]) Bromeis. Ibid. 35. 90.
[5]) Radcliff. Ibid. 43. 351.
[6]) Sthamer. Ibid. 43. 346.
[7]) Ronalds. Ibid. 43. 356.

säure[1]), Paraffin[2]) Buttersäure[3]) und anderen Substanzen. Sie tritt auch beim Schmelzen von arabischem Gummi und der Milchsäure mit Kalihydrat[4]) auf.

Interessant ist ihre Entstehung bei der Gährung.

Schmidt[5]) und Pasteur[6]) wiesen sie als eines der Produkte bei der Alkoholgährung des Zuckers nach. Von praktischem Werte ist ihre Bildung bei der Gährung des äpfelsauren Calciums mit faulem Käse[7]) oder Hefe[8]). Auch als Produkt der Gährung anderer organischer Substanzen durch Spaltpilze wurde sie von Fitz[9]) gefunden. Dann entsteht sie noch bei der Gährung von Ammoniumtartrat durch Fäulnisbakterien[10]), sowie bei der Fäulnis des Fleisches[11]) und der Leber[12]).

Darstellungsmethoden.

Von all diesen verschiedenen Bildungsweisen der Bernsteinsäure benutzt man zu ihrer Darstellung in der Praxis nur drei.

Die älteste Methode besteht in der trockenen Destillation des Bernsteins bei 280°. Das in der Medizin verwandte Ammoniaksalz wird nur auf diesem Wege gewonnen. Das Destillat besteht aus einer dunkelbraunen, wässerigen, sauren Flüssigkeit, auf der das „Bernsteinöl“ schwimmt. Die im Retortenhalse befindliche Bernsteinsäure wird in Wasser gelöst, mit der wässrigen Schicht des Destillats vereinigt und abgedampft. Die erhaltenen braunen Krystalle werden mit Tierkohle entfärbt. Die Ausbeute beträgt höchstens 4% des angewandten Bernsteins. Zur völligen Reinigung kann man die Säure aus Chlorwasser[13]) umkrystallisieren oder

---

[1]) Arppe, Ann. Chem. Pharm. 95. 242.
[2]) Gill und Meusel, Journ. Chem. Soc. (2) 6. 470.
[3]) Dessaignes, Ann. Chem. Pharm. 74. 361.
[4]) Hlasiwetz und Barth. Ibid. 138. 76.
[5]) Schmidt, Jahresber. 1847-48. 466.
[6]) Pasteur, Ann. Chem. Pharm. 105. 264.
[7]) Dessaignes. Ibid. 70. 102.
[8]) Liebig. Ibid. 70. 104 und 363.
[9]) Fitz, Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 845.
[10]) König. Ibid. XIV. 211.
[11]) Salkowski. Ibid. XII. 649.
[12]) Ekunina, Journ. f. prakt. Chem. (2) 21. 479.
[13]) Liebig und Wöhler, Pogg. Ann. 18. 163.

man kocht sie eine halbe Stunde lang mit vier Teilen Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,32. Der Retortenrückstand dient zur Bereitung von Bernsteinfirniss.

Am meisten benutzt man zur Darstellung von Bernsteinsäure das Verhalten des äpfelsauren Kalks bei der Gährung. Die Hauptreaktion, welche sich unter günstigen Bedingungen vollzieht, lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$3\ C_4\ H_6\ O_5 = 2\ C_4\ H_6\ O_4 + C_2\ H_4\ O_2 + 2\ CO_2 + H_2\ O$$

Als Fermente dienen faulender Käse oder Bierhefe. Die Temperatur soll während der Gährung, welche in acht bis vierzehn Tagen vollendet ist, 30° nicht überschreiten. Nach Liebig[1]) mengt man 1,5 kg rohen äpfelsauren Kalk, wie man ihn aus den unreifen Vogelbeeren gewinnt, mit 5 kg Wasser und setzt 120 gr mit Wasser fein zerriebenen faulen Käse dazu. Das sich überlassene Gemisch gerät bald in Gährung; es entweicht Kohlensäure und ein widriger Geruch tritt auf. Der bei guter Leitung des Prozesses gebildete körnig-krystallinische Niederschlag, ein Doppelsalz von kohlensaurem und bernsteinsaurem Kalk, wird so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis das Aufbrausen aufgehört hat. Man setzt nun die gleiche Menge Schwefelsäure hinzu, kocht und filtriert den Gyps ab. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit Tierkohle entfärbt und umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt ein Drittel des angewandten äpfelsauren Kalks.

Die dritte Methode beruht auf der Bildung von Bernsteinsäure bei der Gährung von Ammoniumtartrat durch Fäulnisbakterien[2]). Man löst 2 kg Weinsäure in Wasser, neutralisiert mit Ammoniak, verdünnt die Lösung auf 40 l, fügt hierauf 20 gr Kaliumphosphat, 10 gr Magnesiumsulfat, sowie einige Gramme Chlorcalcium hinzu und versetzt mit 20 ccm einer gährenden Ammoniumtartratlösung, die man durch Verdünnen einer Probe der obigen Flüssigkeit auf das fünffache Volumen und mehrtägiges Stehenlassen bereitet. Die Masse bleibt bei 25—30° und möglichst beschränktem Luftzutritt 6 — 8 Wochen lang stehen, bis alle Weinsäure

[1]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. 70. 104 und 363; vergl. Kohl, Chem. Centr. 1856. 65 und Arch. Pharm. 134. 237; 143. 12.
[2]) König, Ber. d. d. chem. Ges. 15. 172.

verschwunden ist. Dann dampft man ein, klärt mit Eiweiss und kocht mit Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaktion und Entfernung allen Ammoniaks. Beim Eindampfen krystallisiert dann bernsteinsaurer Kalk aus, der mit Schwefelsäure zersetzt wird. Aus 2 kg Weinsäure wurden so 500 gr reine Bernsteinsäure gewonnen.

Vorkommen.

Diese Säure ist in der Natur vielfach verbreitet. Vor allem findet sie sich im Bernstein, aus dem sie, wie oben beschrieben, durch trockene Destillation gewonnen wird. In fast allen der am Ostseestrande des Samlandes aufgefundenen fossilen Hölzern, Coniferenzapfen und Braunkohlen hat sie Reich[1]) nachgewiesen. Auch in noch lebenden Pflanzen tritt sie auf, z. B. im Kraut von Lactuca sativa und virosa[2]), in unreifen Trauben[3]), im Wermut[4]), in Papaver somniferum und Escholtzia californica etc. Alsdann findet sie sich in den Ausschwitzungen auf der Rinde des Maulbeerbaums[5]), vielleicht als Gährungsprodukt der in den Maulbeerbäumen vorkommenden Äpfelsäure. Im Tierkörper ist sie enthalten im Harn des Rindes, der Ziege, des Kaninchens und des Pferdes, in der Thymusdrüse des Kalbes, in der Schilddrüse und Milz des Rindes[6]), in Echinococcenbälgen[7]) und anderen Teilen.

Chemisches Verhalten.

Die Bernsteinsäure oder genauer Äthylenbernsteinsäure im Gegensatz zu der isomeren Äthylidenbernsteinsäure, auch Äthylendicarbonsäure, Succin- oder Succinylsäure genannt, krystallisiert in rhombischen oder sechsseitigen monoklinen Blättchen und besitzt einen schwach sauren, unangenehmen Geschmack. Sie beginnt bei 100° zu sublimieren, schmilzt bei 180° und siedet gegen 235° unter völliger Zersetzung

[1]) Reich, Arch. Pharm. (2) 54. 155. — Pharm. Centr. 1848. 543.
[2]) Köhnke, Berz. Jahresber. 25. 443.
[3]) Brunner und Brandenburg, Ber. d. d. chem. Ges. IX. 982.
[4]) Zwenger, Ann. Chem. Pharm. 114. 350; 54. 118.
[5]) Goldschmiedt, Monatsh. f. Chem. 3. 136.
[6]) Gorup, Ann. Chem. Pharm. 98. 28.
[7]) Heintz. Ibid. 76. 369.

in ihr Anhydrid und Wasser; schon unter ihrem Schmelzpunkt erleidet sie partiell die gleiche Zerlegung. Ihre Dämpfe reizen ausserordentlich stark zum Husten. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in kochendem sehr leicht löslich. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 2,88 Teile, bei 100° 120,86 Teile[1]). In Alkohol löst sie sich leicht, in Äther schwieriger.

Die Bernsteinsäure ist im Gegensatz zu den meisten anderen organischen Säuren ziemlich beständig.

Oxydirende Agentien wie Salpetersäure und Chromsäure wirken gar nicht ein. Mit Braunstein und Schwefelsäure soll Essigsäure entstehen. Durch übermangansaures Kali wird sie in neutraler Lösung zu Kohlensäure und Oxalsäure[2]), in saurer Lösung völlig zu Kohlensäure[3]) oxydiert.

Auch die meisten Reduktionsmittel wie Zink, Natriumamalgam[4]) etc. üben keine Wirkung aus. Nur durch eine genügende Menge Jodwasserstoffsäure wird die Bernsteinsäure bei 280° in Buttersäure[5]) umgewandelt nach der Gleichung:

$$C_2 H_4 (COOH)_2 + 6 HJ = C_3 H_7 COOH + 6 J + 2 H_2 O.$$

Die wässrige Lösung zersetzt sich bei Gegenwart von Uransalzen im Sonnenlicht in Propionsäure und Kohlensäure[6]).

Konzentriertes wässriges Natriumsuccinat entwickelt bei der Elektrolyse am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Pol Kohlensäure, Äthylen und Sauerstoff[7]). Dem Äthylen ist etwas Acetylen beigemengt. So verläuft die Zersetzung nur bei Gegenwart von wenig freiem Alkali. Bei der Elektrolyse völlig neutralen Natriumsuccinats treten nur Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure[8]) auf.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat[9]) entweicht ein entzündliches Gas, und in der Schmelze findet sich essigsaures Kali. Bei höherer Temperatur entsteht oxalsaures Kali, mit Kalkhydrat erhitzt aber Propionsäure[10]).

---

[1]) Bourgoin, Bull. soc. chim. 21. 110.
[2]) Berthelot, Ann. Chem. Pharm. Spl. 6. 186.
[3]) Sorokin, Journ. d. russ. chem. Ges. 11. 383.
[4]) Claus, Ann. Chem. Pharm. 141. 50.
[5]) Berthelot. Ibid. 147. 376.
[6]) Seecamp. Ibid. 133. 253.
[7]) Kekulé. Ibid. 131. 79.
[8]) Bourgoin, Bull. soc. chim. 21. 1695.
[9]) Koch, Ann. Chem. Pharm. 119. 173.
[10]) Kolbe. Ibid. 119. 173.

Schwefelsäure wirkt auf Bernsteinsäure nicht ein, wohl aber Schwefelsäureanhydrid, mit dem sie sich zu der dreibasischen Sulfobernsteinsäure[1]) von der Formel

$$C_2H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\SO_3H\end{cases}$$ verbindet.

Chlor und selbst ein Gemisch von Kaliumchlorat und Salzsäure lassen die Bernsteinsäure unverändert. Brom wirkt auf letztere substituierend ein, wenn es mit ihr und Wasser genügend hoch erhitzt wird; es entstehen so die Mono[2])- Di[3])- und Tribrombernsteinsäuren[4]).

Lässt man äquivalente Mengen Phosphorpentachlorid[5]) einwirken, so entsteht Bernsteinsäureanhydrid, bei der Anwendung der doppelten Menge des ersten Körpers Succinylchlorid nach den Gleichungen:

$$C_2H_4(COOH)_2 + PCl_5 = C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + POCl_3 + 2HCl$$

$$C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + PCl_5 = C_2H_4(COCl)_2 + PO Cl_3.$$

Schliesslich sei noch das Verhalten der Bernsteinsäure bei der Gährung erwähnt. Eine Lösung des Natronsalzes verwandelt sich dabei in Berührung mit Mandelkleie in kohlensaures, essigsaures und buttersaures Natron[6]). Das Kalksalz geht bei der Gährung mit Mykrocymaskreide und etwas Fleisch in Kohlensäure und propionsauren Kalk[7]) über.

Derivate.

Es würde mich zu weit führen, wollte ich hier die zahlreichen Salze, Äther und Substitutionsprodukte der Bernsteinsäure auch nur kurz erwähnen. Ich werde mich daher nur auf die stickstoffhaltigen Derivate beschränken, weil sie für diese Arbeit das meiste Interesse beanspruchen.

---

[1]) Fehling, Ann. Chem. Pharm. 38. 285.
[2]) Kekulé, Ibid. 117. 125; 130. 121. Spl. 1. 129.
[3]) Kekulé. Ibid. 117. 123. Spl. 1. 129. — Urech, Ber. d. d. chem. Ges. XIII. 195.
[4]) Bourgoin, Bull. soc. chim. 21. 404.
[5]) Gerhardt und Chiozza, Compt. rend. 36. 1050.
[6]) Buchner, Ann. Chem. Pharm. 78. 203.
[7]) Béchamp, Zeitschr. f. Chem. 1870. 371.

Zuerst mögen diejenigen Abkömmlinge besprochen werden, die durch Ersetzung der Wasserstoffatome der CH_2-Gruppen entstehen.

Die Monoisonitrosoverbindung, auch Oximidobernsteinsäure

$$\begin{array}{l} C(NOH) \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

genannt, wurde von Ebert[1]) dargestellt. Der Monoäthylester entsteht bei zweitägigem Stehen von 5 gr Dinitrososuccinylbernsteinsäurediäthylester mit 2 gr Wasser:

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \cdot COO \cdot C(NO) \cdot CO \cdot CH_2 \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2 \cdot CO - C(NO) \cdot COO \cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad C(NOH) \cdot COO \cdot C_2H_5 \\ + 2\,H_2O = 2 \; | \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

Um die freie Säure zu erhalten, lässt man den Monoäthylester drei Tage lang mit 1 Molekül Natriumalkoholat in der Kälte stehen, fällt dann die Lösung mit Silbernitrat, wäscht den Niederschlag nacheinander mit Wasser, Alkohol, und Äther und übergiesst ihn hierauf mit 1 Molekül Salzsäure. Die Lösung der freien Säure wird im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, und die auskrystallisierte Säure durch Lösen in Äther und Fällen mit Ligroin gereinigt. Die Krystalle zersetzen sich bei 126° unter Aufschäumen. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, fast gar nicht in Chloroform, Benzol, Ligroin. Das Silbersalz explodiert bei 130°. Es wurden auch Salze und Äther davon erhalten.

Die Diisonitrosobernsteinsäure

$$\begin{array}{l} C(NOH) \cdot COOH \\ | \\ C(NOH) \cdot COOH \end{array}$$

erhielt Müller[2]) nach mehrtägigem Stehen von carboxytartronsaurem Natron mit überschüssigem Hydroxylamin.

$$C_4H_6O_8 + 2\,NH_2OH = C_4H_4N_2O_6 + 4\,H_2O$$

Sie krystallisiert in Prismen und schmilzt unter Zersetzung bei 128—130°. Beim Erwärmen mit Eisenvitriol

[1]) Ebert, Ann. Chem. Pharm. 229. 65.
[2]) Müller, Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 2985.

und Natronlauge entsteht eine tiefrote Lösung. Das Silbersalz explodiert beim Erhitzen.

Abkömmlinge, bei denen Oximidgruppen in das Carboxyl eingetreten sind, werden im experimentellen Teile dieser Arbeit abgehandelt werden.

Durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch die Amidgruppe gelangen wir zu den Amidosubstitutionsprodukten der Bernsteinsäure.

Die Monoamidobernsteinsäure oder Asparaginsäure

$$\begin{array}{l} CH\,(NH_2)\,COOH \\ | \\ CH_2\,.\,COOH \end{array}$$

kommt in zwei Modifikationen vor, einer optisch aktiven und einer inaktiven wie bei der Äpfel- oder Oxybernsteinsäure.

Die erstere findet sich in den Kürbiskeimlingen[1]). Sie wurde zuerst aus dem Asparagin, dem Amid der Säure, durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien[2]) dargestellt. Ferner tritt sie auf beim Kochen von Proteïnstoffen mit verdünnter Schwefelsäure[3]) oder beim Behandeln derselben mit Brom[4]) oder bei der Einwirkung von Zinnchlorur und Salzsäure auf Caseïn[5]). Aus Rübenmelasse[6]) kann man sie gewinnen, indem man diese mit Bleiessig fällt und das Filtrat davon mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt. Der letztere Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und die Lösung verdunstet. Aus Asparagin[7]) wird die Säure zweckmässig so dargestellt, dass man dieses drei Stunden lang mit überschüssiger Salzsäure kocht, zur Trockne verdampft und den Rückstand in wenig Wasser löst. Die eine Hälfte dieser Lösung neutralisiert man mit Ammoniak und fügt die andere heiss hinzu; beim Erkalten scheidet sich reichlich Asparaginsäure ab.

Diese krystallisiert in rhombischen Blättchen, die sich in 364 Teilen Wasser bei 11° lösen, aber nicht in absolutem

---

[1]) Schulze und Barbieri, Ber. d. d. chem. Ges. XI. 710.
[2]) Plisson, Ann. chim. phys. (2) 35. 175; 45. 315.
[3]) Ritthausen und Kreussler, Chem. Centr. 1869. 508 und 632.
[4]) Hlasiwetz und Habermann, Ann. Chem. Pharm. 159. 325.
[5]) Hlasiwetz und Habermann. Ibid. 169. 162.
[6]) Scheibler, Zeitschr. f. Chem. 1866. 271.
[7]) Schiff, Ber. d. d. chem. Ges. 17. 2929. — Dessaignes, Ann. Chem. Pharm. 83. 83.

Alkohol. In wässrig-alkoholischer oder schwach essigsaurer Lösung dreht sie die Polarisationsebene nach links[1]), in stark saurer Lösung nach rechts[2]). Durch salpetrige Säure wird sie in aktive Äpfelsäure[3]) übergeführt. Sie verbindet sich mit Säuren und Alkalien zu Salzen und bildet auch Ester.

Die optisch inaktive Asparaginsäure erhält man durch Erhitzen des sauren Ammoniaksalzes der Äpfel-, Fumar- oder Maleïnsäure[4]) auf 180—200°. Durch Wasserabspaltung entsteht hierbei Fumarimid. Kocht man dieses mit Salzsäure oder Salpetersäure, so addiren sich wieder 2 Mol. Wasser, und es resultiert nach dem Neutralisieren mit Ammoniak Amidobernsteinsäure nach den Gleichungen:

$$1)\quad \begin{matrix} CH(OH)\,COO\,NH_4 \\ | \\ CH_2\,COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH\,.\,CO \\ \| \\ CH\,.\,CO \end{matrix}\!\!>\!NH + 3\,H_2O.$$

$$2)\quad \begin{matrix} CH\,.\,CO \\ \| \\ CH\,.\,CO \end{matrix}\!\!>\!NH + 2\,H_2O = \begin{matrix} CH(NH_2)\,COOH \\ | \\ CH_2\,.\,COOH. \end{matrix}$$

Auch entsteht diese Säure durch Erhitzen der aktiven Modifikation mit Salzsäure auf 170°—180° [5]).

Sie krystallisiert in monoklinen Prismen, die in Wasser leichter löslich sind als die aktive Säure. Mit salpetriger Säure geht sie in optisch inaktive Äpfelsäure über.

Das Amid der Asparaginsäure ist das Asparagin,

$$\begin{matrix} CH(NH_2)\,.\,COOH \\ | \\ CH_2\,.\,CO\,.\,NH_2 \end{matrix}$$

so genannt, weil es zuerst in den Sprossen von Asparagus officinalis[6]) aufgefunden wurde.

Es hat für die Pflanzenphysiologie eine hohe Bedeutung, da es in sehr vielen Pflanzen vorkommt.

Seine Entstehung in diesen ist vorzugsweise an den

---

[1]) Landolt, Ber. d. d. chem. Ges. XIII. 2334. — Pasteur, Ann. Chem. Pharm. 82. 324.
[2]) Landolt, Zeitschr. f. Chem. 1870. 127.
[3]) Piria, Ann. Chem. Pharm. 68. 343.
[4]) Dessaignes, Compt. rend. 30. 324; 31. 432. — Wolff, Ann. Chem. Pharm. 75. 293. — Pasteur. Ibid. 82. 324.
[5]) Michael, Wing Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 2984.
[6]) Vanquelin und Robiquet, Ann. chim. phys. 57. 88.

Keimungsprozess geknüpft, bei welchem es nachweislich als Zersetzungsprodukt der Proteïnstoffe auftritt. Besonders reichlich ist dasselbe in den Keimlingen der Leguminosen[1]) enthalten, ferner in den Spargelarten, in den Kürbiskeimlingen, in der Eibischwurzel, in den Sprossen des Hopfens, den Blättern von Atropa Belladonna, in den Knollen der Kartoffeln, in süssen Mandeln[2]), Runkelrüben[3]) etc.

Man stellt das Asparagin dar, indem man Wicken, Erbsen oder Bohnen im Dunkeln auf feuchtem Sande keimen lässt, auspresst und den aufgekochten und filtrierten Saft verdampft[4]). Oder man kocht Althäa- oder Schwarzwurzel[5]) mit Wasser aus; der konzentrierte Auszug wird dialysiert[6]) und die durchgegangene Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft.

Von theoretischem Interesse ist die Bildung aus dem Monoäthyläther der Asparaginsäure mit konzentriertem Ammoniak[7]), wodurch die Konstitution klar gelegt wird.

Das Asparagin krystallisiert in grossen rhombischen Krystallen mit 1 Molekül Wasser. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich, ist es unlöslich in absolutem Alkohol und Äther. Seine wässerigen und alkalischen Lösungen lenken die Polarisationsebene nach links, die sauren nach rechts[8]). Beim Kochen mit Wasser, schneller mit Alkalien oder Säuren, geht es unter Ammoniakausscheidung in Asparaginsäure über. Durch salpetrige Säure wird es in Äpfelsäure[9]) übergeführt. Bei der Gährung mit Käse entsteht bernsteinsaures Ammoniak[10]). Das Asparagin verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen, doch herrscht die basische Natur vor. Durch salpetersaures Quecksilber wird es in Gestalt einer Doppelverbindung gefällt[11]).

---

[1]) Piria und Dessaignes, Ann. chim. phys. (3) 22. 160; 34. 149.
[2]) Portes, Ber. d. d. chem. Ges. IX. 1934.
[3]) Dubrunfant, Journ. f. prakt. Chem. 53. 508.
[4]) Piria, Ann. Chem. Pharm. 68. 343.
[5]) Gorup. Ibid. 125. 291.
[6]) Buchner, Jahresber. 1862. 310.
[7]) Schaal, Ann. Chem. Pharm. 157. 25.
[8]) Pasteur, Ann. chim. phys. (3) 31. 67.
[9]) Piria, Ann. Chem. Pharm. 68. 343.
[10]) Dessaignes, Jahresber. 1850. 414.
[11]) Schulze, Ber. d. d. chem. Ges. XV. 2855.

Werden zwei Wasserstoffatome der CH_2-Gruppen in der Bernsteinsäure durch Amid ersetzt, so entsteht die Diamidobernsteinsäure

$$\begin{array}{l} CH(NH_2) \,.\, COOH \\ | \\ CH(NH_2) \,.\, COOH \end{array}$$

Ihr Diäthylester bildet sich aus Dibrombernsteinsäureester mit alkoholischem Ammoniak.[1]) Durch Verseifen mit absolutem Alkohol und etwas weniger als 2 Molekülen Kali- oder Natronhydrat, sowie durch vorsichtiges Zerlegen des Salzes durch Salzsäure in ätherischer Lösung[2]) entsteht die freie Säure, die in Wasser, Alkohol und Äther löslich, bei 151° schmilzt.

Durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Dibrombernsteinsäre erhielt Claus[3]) eine bei 140° schmelzende Bromamidobernsteinsäure

$$\begin{array}{l} CH(NH_2) \,.\, COOH \\ | \\ CH\,Br \,.\, COOH \end{array}$$

Sind im Vorstehenden Substitutionsprodukte beschrieben worden, in denen stickstoffhaltige Gruppen in den Äthylenrest der Bernsteinsäure eintraten, so sollen jetzt einige Derivate behandelt werden, bei denen diese Ersetzung im Carboxyl vor sich geht.

Sind zunächst die beiden Hydroxyle durch Amid vertreten, so haben wir das Succinamid

$$\begin{array}{l} CH_2 \,.\, CO \,.\, NH_2 \\ | \\ CH_2 \,.\, CO \,.\, NH_2 \end{array}$$

das beim Schütteln von Bernsteinsäureester mit wässerigem Ammoniak nach Fehling[4]) als weisses bei 242° schmelzendes[5]) Pulver ausfällt. Es ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, aber unlöslich in Alkohol und Äther.

Der Wasserstoff der beiden Amidgruppen kann durch

---

[1]) Claus und Helpenstein, Ber. d. d. chem. Ges. 14. 624.
[2]) Claus. Ibid. XV. 1850.
[3]) Claus. Ibid. XV. 1849.
[4]) Fehling, Ann. Chem. Pharm. 49. 196.
[5]) Henry, Bull. soc. chim. 43. 618.

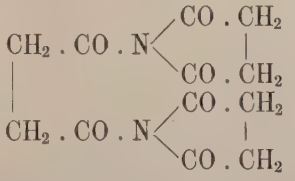
Radikale oder sonstige Reste ersetzt werden. So kennt man ein Dimethylsuccinamid[1])

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3 \end{array}$$

vom Schmelzpunkt 175°, ferner ein Tetramethylsuccinamid[2])

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2 \end{array}$$

vom Schmelzpunkt 81°, das man durch Eintröpfeln von Succinylchlorid in eine ätherische Lösung von Dimethylamin gewinnt, und schliesslich ein Trisuccinamid[3])



in dem die beiden Wasserstoffatome des Amids durch den Succinylrest vertreten sind. Es entsteht durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Succinimidsilber in ätherischer Lösung.

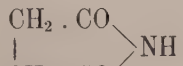
Durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen von Diamidobernsteinsäurediäthylester mit 2 Molekülen alkoholischem Ammoniak auf 120° entsteht das bei 160° schmelzende

Diamidosuccinamid[4]),

$$\begin{array}{l} CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2 \end{array}$$

in dem die Amidgruppen sowohl im Äthylenrest wie im Carboxyl enthalten sind.

Erhitzt man Succinamid auf 200°[5]), so bildet sich unter Ammoniakaustritt Succinimid



[1]) Wallach und Kamenski, Ber. d. d. chem. Ges. XIV. 170.
[2]) Franchimont, Recueil d. trav. chim. d. Pays-bas 4. 202.
[3]) Gerhardt und Chiozza, Ann. chim. phys. (3) 46. 162.
[4]) Claus und Helpenstein, Ber. d. d. chem. Ges. XIV. 625.
[5]) Fehling, Ann. Chem. Pharm. 49. 196.

Dieses entsteht auch bei schwachem Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid in einem Strom von trockenem Ammoniak[1]), sowie bei der Destillation von bernsteinsaurem Ammoniak[2]), auf welch leltzterem Wege es auch dargestellt wird.

Es krystallisiert mit 1 Molekül Wasser in tafelförmigen, rhombischen Oktaedern und löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Aus Aceton krystallisiert es wasserfrei[3]), schmilzt bei 125—126° [4]) und siedet bei 287—288° [5])

Mit einigen Metalloxyden, wie Silberoxyd[6]), Bleioxyd bildet das Succinimid Salze, in denen der Imidwasserstoff durch Metalle vertreten ist. Man erhält diese Verbindungen auch durch doppelte Umsetzung des Kaliumsalzes mit Salzen der Schwermetalle[7]). Jenes entsteht beim Versetzen der alkoholischen Lösung von Succinimid mit alkoholischem Kali und wird durch Äther als pulveriger oder krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Ebenso kennt man Barium-Quecksilber[8])-Kupfersalze. Diese gehen leicht durch Wasseraufnahme in die betreffenden Verbindungen der Succinaminsäure über. Aus Succinimidsilber und einer Lösung von Jod in Aceton entsteht Jodsuccinimid[9]). Auch kann der Imidwasserstoff durch Radikale ersetzt werden wie im Methyl[10])- und Äthylsuccinimid[11]).

Succinimid geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° in das Amid[12]) über. Beim Destillieren mit Zinkstaub entsteht durch Entziehung von Sauerstoff Pyrrol. Beim Einleiten von Chlor bei 160° bilden sich Mono- und Dichlormaleïnsäureimid. Beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge Barytwasser entsteht Ammoniak und Bernsteinsäure. Erwärmt man aber damit nur mässig[13]), so erhält man

---

[1]) d'Arcet, Ann. Chem. Pharm. 16. 215.
[2]) Fehling. Ibid. 49. 196.
[3]) Bunge. Ibid. Spl. 7. 118.
[4]) Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chem. 1869. 174.
[5]) Menschutkin, Ann. Chem. Pharm. 162. 166.
[6]) Bunge. Ibid. Spl. 7. 119.
[7]) Landsberg. Ibid. 215. 200.
[8]) Dessaignes. Ibid. 82. 234.
[9]) Bunge. Ibid. Spl. 7. 119.
[10]) Menschutkin. Ibid. 182. 92.
[11]) Landsberg. Ibid. 215. 212.
[12]) Menschutkin. Ibid. 162. 181,
[13]) Teuchert. Ibid. 134. 136.

Succinaminsäure,

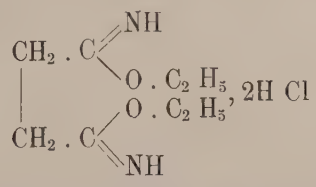
$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

die auch aus Succinimid durch Kochen mit Kalkmilch[1]) gebildet wird. Nach letzterem Verfahren kocht man fünf Minuten lang, filtriert, sättigt das Filtrat mit Kohlensäure, dampft ein und fällt die konzentrierte Lösung mit Weingeist. Ebenso wie Kalk wirkt auch Bleiglätte.

Die freie Säure bildet grosse Krystalle, die sich leicht in Wasser, aber nicht in absolutem Alkohol lösen. Sie schmilzt bei 300°, wobei sie in Wasser und Succinimid zerfällt. Sie geht leicht in Ammoniak und Bernsteinsäure über. Die Salze zersetzen sich meist beim Kochen mit Wasser. Man kennt noch eine Äthylsuccinaminsäure[2]), sowie eine Dibromsuccinaminsäure[3]).

Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ein mit dem dreifachen Volumen absoluten Äthers versetztes Gemisch aus 1 Molekül Äthylencyanid und 2 Molekülen absoluten Alkohols unter starker Abkühlung scheidet sich der salzsaure

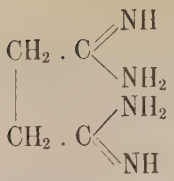
Succinimidoäther[4])



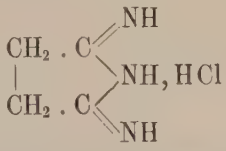
in seidenglänzenden Nadeln aus, die kaum in Alkohol und Äther löslich sind. Er wird mit Wasser sofort in Salmiak und Bernsteinsäureäthylester zerlegt. Der freie Succinimidoäther, aus dem Hydrochlorid mit Kalilauge abgeschieden, zersetzt sich rasch unter Abgabe von Ammoniak. Mit kaltem wässerigen Ammoniak liefert er Succinamid, mit alkoholischem Ammoniak Succinamidin,

---

[1]) Menschutkin. Ann. Chem. Pharm. 162. 157.
[2]) Menschutkin. Ibid. 182. 92.
[3]) Claus, Ber. d. d. chem. Ges. XV. 1845.
[4]) Pinner. Ibid. XVI. 361.

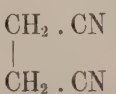


dessen salzsaures Salz mikroskopische Nadeln bildet. Es löst sich leicht in Wasser, zerfällt dabei aber in Salmiak und salzsaures Succinimidin[1]),



das aus Wasser in langen, glänzenden Blättern krystallisiert. Das salzsaure Salz des Dimethylsuccinimidins entsteht bei 14 tägigem Stehen von salzsaurem Succinimidoäther mit einer alkoholischen Methylaminlösung und schmilzt bei 247 –248° unter Zersetzung.

Endlich sei hier noch das Äthylencyanid,



das Nitril der Bernsteinsäure, erwähnt. Man stellt es dar durch Kochen von Äthylenbromid mit Cyankalium und Alkohol im Wasserbade[2]). Die vom Bromkalium abfiltrierte Flüssigkeit wird zunächst zur Entfernung des Alkohols im Wasserbade und dann im luftverdünnten Raum[3]) destilliert. Es entsteht auch bei der Elektrolyse von cyanessigsaurem Kalium[4]).

Es ist amorph und schmilzt bei 54,5°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke zersetzt es sich bei 265—267° [5]); bei 20 mm Druck siedet es bei 158—160° [6]). Es ist leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, weniger in Äther. Beim Kochen mit Kali oder Salzsäure

---

[1]) Pinner. Ber. d. d chem. Ges. XVI. 362. 1657.
[2]) Simpson. Ann. Chem. Pharm. 118. 374; 121. 154.
[3]) Nevole und Tscherniak. Bull. soc. chim. 30. 101.
[4]) Moore. Ber. d. d. chem. Ges. IV. 520.
[5]) Henry. Bull. soc. chim. 43. 618.
[6]) Pinner. Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 360.

entsteht Bernsteinsäure und Ammoniak. Mit Zinn und Salzsäure wird es in Tetramethylendiamin übergeführt. Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium bildet sich neben dieser Base noch Pyrrolidin. Mit Alkohol und Salzsäure liefert es salzsauren Succinimidoäther. Mit vier Molekülen Silbernitrat entsteht eine Verbindung, die beim Erhitzen explodiert.

II. Glutarsäure.

Bildungsweisen.

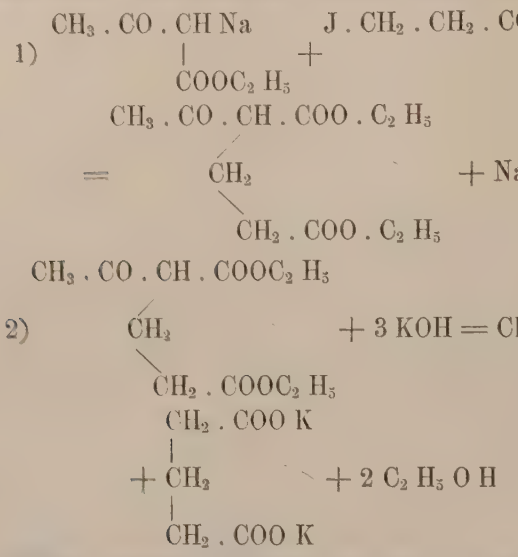
Die Glutarsäure oder normale Brenzweinsäure, auch normale Propylendicarbonsäure oder Trimethylendicarbonsäure genannt, wurde erst in neuerer Zeit entdeckt. Vor noch nicht 20 Jahren, im Jahre 1872, stellte sie zuerst Dittmar[1]) dar durch Reduktion von Glutansäure, einer Oxyglutarsäure, mit Jodwasserstoffsäure und nannte sie deshalb auch Desoxyglutansäure. Die Reaktion ist ganz analog der Reduktion von Äpfelsäure zu Bernsteinsäure und geht sehr leicht von statten, schon bei der Sättigung der konzentrierten wässerigen Lösung mit Jodwasserstoffsäure und dreistündigem Kochen auf dem Wasserbade, wie später Markownikoff[2]) zeigte.

Im Jahre 1876 fanden fast gleichzeitig Reboul[3]) und Markownikoff und Frl. Lermontoff[4]) die Synthese dieser Säure aus Trimethylencyanid mittelst Salzsäure oder Kalihydrat. Man erhitzt gleiche Teile Trimethylenbromid und Cyankalium in Gegenwart von Alkohol zwölf Stunden lang bei 100°, destilliert nach dem Filtrieren den Alkohol ab, kocht längere Zeit mit rauchender Salzsäure und nimmt nach dem vollständigen Eindampfen die Säure mit absolutem Alkohol auf. Nach dieser Methode wird sie auch dargestellt.

Wislicenus und Limpach[5]) erhielten die Säure, indem sie 1 Molekül β-Jodpropionsäureester zu der Lösung von 1 Molekül Natrium in einem Gemisch von 1 Molekül Acetessigester und dem gleichen Volumen Benzol gaben. Unter Ab-

[1]) Dittmar. Journ. f. pr. Chem. (2) 5. 338.
[2]) Markownikoff. Ann. Chem. Pharm. 182. 342.
[3]) Reboul. Ann. chim. phys (5) 14. 501.
[4]) Markownikoff und Lermontoff. Ann. Chem. Pharm. 182. 341.
[5]) Wislicenus und Limpach. Ibid. 192. 128.

scheidung von Jodnatrium bildet sich bei dreistündigem Erhitzen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade Acetglutarsäureester, der mit konzentrierter alkoholischer Kalilösung verseift wird. Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen:



Ferner entsteht die Säure aus der ungesättigten Glutaconsäure $COOH . CH_2 CH = CH . COOH$ mit Natriumamalgam[1]), beim Erhitzen von Dicarboxylglutarsäure $(COOH)_2 CH . CH_2 . CH (COOH)_2$[2]), bis keine Kohlensäure mehr entweicht, und beim Kochen von Dioxypropenyltricarbonsäure[3]) $C_3 H_3 (OH)_2 (COOH)_3$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, indem die beiden Hydroxylgruppen reduziert werden, und sich 1 Molekül Kohlensäure abspaltet.

Derivate.

Die Glutarsäure krystallisiert in grossen vierseitigen Prismen, die bei 97,5° schmelzen. Sie siedet fast unzersetzt bei 302—304°. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther. 1 Teil Säure löst sich in 1,2 Teilen Wasser von 14°. Von den Salzen ist wegen seiner Krystallform besonders charakteristisch das Zinksalz. Das Anhydrid, das auch

[1]) Conrad und Guthzeit. Ann. Chem. Pharm. 222. 257.
[2]) Conrad und Guthzeit. Ibid. 222. 258.
[3]) Kiliani. Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 640.

beim starken Erhitzen der Säure entsteht, erhält man am besten durch Zersetzung des Silbersalzes der Säure mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung.[1]) Es krystallisiert in feinen bei 56—57° schmelzenden Nadeln, die zwischen 282 und 287° sieden.

Von den Substitutionsprodukten werde ich wieder nur die stickstoffhaltigen behandeln.

Der Asparaginsäure entspricht in dieser Reihe die Amidoglutarsäure oder Glutaminsäure

$$\begin{array}{l} \diagup CH(NH_2) . COOH \\ CH_2 \\ \diagdown CH_2 . COOH \end{array}$$

Sie findet sich als Amid, welches Glutamin genannt wird, im Runkelrübensaft[2]), daher auch in der Runkelrübenmelasse[3]), ferner in den Kürbiskeimlingen[4]) und Wickenkeimlingen[5]). Sie bildet sich beim Kochen von Pflanzenalbuminaten mit verdünnter Schwefelsäure[6]) oder beim Kochen von Caseïn mit Salzsäure und Zinnchlorür[7]).

Zweckmässig gewinnt man sie aus dem in Weingeist unlöslichen Teil des Weizenklebers, dem sogenannten Mucedin, durch 24stündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Es bilden sich hierbei noch andere Amidosäuren, wie Leucin und Tyrosin. Die mit Kalkmilch übersättigte Flüssigkeit dampft man auf $^2/_3$ ein, entfernt den Kalk durch Oxalsäure, die noch vorhandene Schwelsäure durch Kochen mit kohlensaurem Blei, das gelöste Blei endlich durch Fällen mit Schwefelwasserstoff. Der krystallinische Rückstand wird mit heissem Wasser behandelt, welches Tyrosin kaum löst, sodann mit 30 % Alkohol, welcher wesentlich Leucin aufnimmt; die zurückbleibende Glutaminsäure reinigt man durch Umkrystallisieren aus Wasser.[8]) Die Ausbeute beträgt 25 bis 30 %.

---

[1]) Markownikoff. Journ. d. russ. chem. Ges. 9. 283.
[2]) Schulze. Ber. d. d. chem. Ges. X. 85; XVI. 312.
[3]) Scheibler. Ibid. II. 296.
[4]) Schulze und Barbieri. Journ. f. pr. Chem. (2) 20. 391.
[5]) Gorup. Ber. d. d. chem. Ges. X. 780.
[6]) Ritthausen. Zeitschr. f. Chem. 1867. 93; 286.
[7]) Hlasiwetz und Habermann. Ann. Chem. Pharm. 169. 157.
[8]) Ritthausen. Zeitschr. f. Chem. 1867. 286; 1868. 528.

Oder es werden 500 gr fettfreies Caseïn mit $1^1/_2$ l gewöhnlicher Salzsäure übergossen, dazu 375 gr krystallisiertes Zinnchlorür gegeben, und das Gemenge drei Tage lang am Kühler gekocht. Hierauf wird das 10fache Volumen Wasser zugefügt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat zum Syrup im Wasserbade verdunstet. Die nach zwei Tagen abgeschiedenen Krystalle von salzsaurer Glutaminsäure saugt man ab. Die Ausbeute beträgt bis zu 29 %.

Die Säure krystallisiert in glänzenden Rhomboëdern, die in heissem Wasser löslich, in Alkohol und Äther unlöslich sind und bei 202° unter teilweiser Zersetzung schmelzen. Sie bildet gleich allen Amidosäuren mit Säuren und Basen Salze. In wässeriger und neutraler Lösung ist sie rechts drehend, die neutralen Salze sind links drehend.[1]) Durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° wird sie inaktiv, in Berührung mit dem Pilz Penicillium glaucum wird diese wieder aktiv. Mit salpetriger Säure entsteht Oxyglutarsäure. Als γ-Amidosäure vermag sie ein Lactam zu bilden; die so durch Erhitzen auf 190° resultierende Pyroglutaminsäure bildet beim weiteren Erhitzen Pyrrol[2]) nach den Gleichungen:

1) $$\begin{matrix} & CH(NH_2)\,COOH \\ CH_2 & \\ & CH_2 \cdot COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \cdot COOH & \\ | \quad\quad \rangle NH & + H_2O \\ CH_2 \cdot CO & \end{matrix}$$

2) $$\begin{matrix} CH_2 \cdot CH \cdot COOH & \\ | \quad\quad \rangle NH & = \\ CH_2 \cdot CO & \end{matrix} \begin{matrix} CH = CH & \\ | \quad\quad \rangle NH + CO_2 + H_2O \\ CH = CH & \end{matrix}$$

Neben Glutaminsäure bildet sich beim Kochen von Albumin mit Barythydrat eine bei 180° schmelzende, in Wasser lösliche Glutiminsäure[3]) von der Formel $C_5H_7NO_3$.

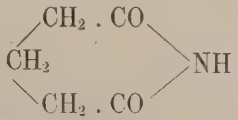
Das Glutaminsäureamid oder Glutamin

$$\begin{matrix} & CH(NH_2)\,COOH \\ CH_2 & \\ & CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$$

[1]) Scheibler. Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 1728.
[2]) Roser. Ibid. XV. 1322.
[3]) Schützenberger. Ibid. VIII. 643.

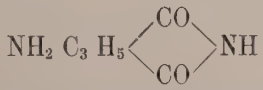
ist, wie schon vorhin erwähnt, in den Pflanzen sehr verbreitet. Man gewinnt es aus frischem Runkelrübensalft[1]), indem man nach dem Ausfällen der Eiweisstoffe mit Bleiessig mit salpetersaurem Quecksilberoxyd fällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Das Amid wird aus Wasser in feinen Nadeln erhalten, die in absolutem Alkohol unlöslich sind. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Ammoniak und Glutaminsäure. Die wässrige Lösung ist optisch inaktiv, die Lösung in verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure schwach rechts drehend[2]). Das Glutarimid



entsteht beim Verdampfen einer mit Ammoniak neutralisierten Glutarsäurelösung erst im Wasserbade, dann über Kalk im Exsiccator und Erhitzen des Rückstandes in einer Retorte, so lange Gase entweichen[3]). Das Produkt, aus Alkohol umkrystallisiert, bildet kleine glänzende Blättchen, die bei 151°—152° schmelzen. Sie sublimieren unzersetzt und lösen sich in Wasser und kochendem Benzol, in Äther sind sie fast unlöslich. Sie liefern beim Glühen mit Zinkstaub viel Ammoniak, einen Kohlenwasserstoff und eine kleine Menge Piperidin. Phosphorpentachlorid wirkt bei 50—60° lebhaft auf das Imid ein unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung eines Chlorides, das bei der Destillation einen Körper $C_5 H_6 Cl_3 N$ übergehen lässt. Diese Substanz krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 60° und liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° ein Gemenge von Chlorpyridin und etwas Pyridin.

Das Glutimid

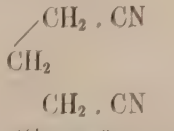


bildet sich bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen von glutaminsaurem Ammoniak auf 185—195°, ferner aus Glutamin-

[1]) Schulze und Bosshard. Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 312.
[2]) Schulze und Bosshard. Ibid. XVIII. 390.
[3]) Bernheimer. Gazz. chim. ital. 12. 281.

säureäthylester und absolutem Ammoniak bei 140—150° [1]). Es krystallisiert in schiefprismatischen Nadeln.

Das Trimethylencyanid



endlich, das Nitril der Glutarsäure, entsteht ausser aus Trimethylenbromid auch aus Trimethylenbromamid [2]) mit Cyankalium und Alkohol. Es ist eine bei 274° siedende Flüssigkeit, die in Wasser, Alkokol und Chloroform löslich, in Äther und Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Sie liefert mit Alkohol und Natrium Pentamethylendiamin und Piperidin.

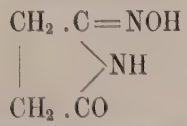
Auf Anregung des Herrn Prof. Tiemann habe ich es unternommen, die Einwirkung von 1 Molekül Hydroxylamin auf dieses Nitril als auch auf das Nitril der Bernsteinsäure zu untersuchen. Im weiteren Verlaufe der Arbeit kam ich dazu, auch die Wechselwirkung zwischen Succinimid und Hydroxylamin zu verfolgen.

[1]) Habermann. Ann. Chem. Pharm. 179. 251.
[2]) Henry. Bull. soc. chim. 43. 618.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für den ersten Teil der folgenden Untersuchung diente das Äthylencyanid, das Nitril der Bernsteinsäure. Es wurde nach den Angaben von Pinner[1]) dargestellt. Gleiche Gewichtsteile Äthylenbromid und gepulvertem 98 prozentigen Cyankalium werden in alkoholischer Lösung zwei Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, das abgeschiedene Bromkalium abfiltriert, die Lösung noch eine Stunde lang mit dem fünften Teile des zuerst angewendeten Cyankaliums erhitzt, und nach dem Erkalten wieder abfiltriert. Es empfiehlt sich hierbei, von Zeit zu Zeit eine geringe Menge verdünnter Schwefelsäure zuzufügen, um eine Verseifung des gebildeten Cyanids durch die alkalische Flüssigkeit zu vermeiden. Natürlich darf man nicht zu viel Schwefelsäure hinzugeben, da ja die Verseifung auch in saurer Lösung erfolgt. Um die möglichst neutrale Reaktion der Flüssigkeit beobachten zu können, wirft man etwas Lackmuspapier in die Lösung. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols wird der Rest unter vermindertem Drucke fraktioniert. Das Äthylencyanid geht je nach dem vorhandenen Drucke zwischen 160° und 200° über, während sehr viel Kohle in dem Kolben zurückbleibt. Die Ausbeute beträgt etwa 20 % des angewandten Bromids und hängt wesentlich von dem genauen Innehalten der obigen Vorschrift ab.

Succinimidoxim.



Meine Absicht war ursprünglich, durch Einwirkung von nur einem Molekül Hydroxylamin auf Äthylencyanid ein cyaniertes Amidoxim darzustellen, wobei also nur die eine Cyangruppe in die Amidoximgruppe umgewandelt werden sollte, bezüglich eine dazu isomere Verbindung, in der diese

[1]) Pinner. Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 360.

beiden Gruppen unter Bildung eines geschlossenen Atomringes in Wechselwirkung treten. Derartige Körper, welche im Gegensatz zu den Amidoximen nur basische Eigenschaften zeigen, wurden schon dargestellt von Eichelbaum[1]) aus o-Cyanbenzylcyanid und von Biedermann[2]) aus Trimethylencyanid, aber ihre Konstitution wurde bis jetzt noch nicht ermittelt.

Um eine analoge Verbindung in der Bernsteinsäurereihe zu erhalten, wurde 1 Molekül Äthylencyanid, in Alkohol gelöst, mit einer wässerigen Lösung von 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und $^1/_2$ Molekül krystallisiertem Natriumcarbonat 8 Stunden lang bei einer Temperatur von 60—70° im Wasserbade in Verschlussflaschen digeriert. Die Lösung wurde alsdann zur Trockne verdampft, der Rückstand mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgekocht und heiss filtriert. Beim Abkühlen des Filtrats schieden sich weisse Krystalle ab, die, aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisiert, ungenau bei 197° unter Zersetzung schmolzen, nachdem sie sich schon vorher gebräunt hatten.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Werte:

1) 0,3460 gr Substanz gaben 0,5294 gr Kohlensäure und 0,1736 gr Wasser.
2) 0,1074 gr Substanz gaben bei 747,5 mm Barometerstand und 17,5° 23 cbcm Stickstoff.
3) 0,1278 gr Substanz gaben 0,1965 gr Kohlensäure und 0,0615 gr Wasser.
4) 0,1346 gr Substanz gaben bei 756,8 mm Barometerstand und 21° 29,2 cbcm Stickstoff.

	Versuch.			
	I.	II.	III.	IV.
C	41,73 %	—	41,93 %	—
H	5,58 „	—	5,35 „	—
N	—	24,48 %	—	24,71 %

Da bei der Analyse nur 24,48 % Stickstoff erhalten wurden, während die vermutete Substanz 37,17 % erfordert, musste eine andere entstanden sein. Beim Eindampfen der Lösung war eine intensive Ammoniakentwicklung bemerkt worden, welche auf eine Verseifung der noch freien Cyan-

[1]) Eichelbaum. Ber. d. d. chem. Ges. XXII. 2973.
[2]) Biedermann. Ibid. XXII. 2972.

gruppe schliessen liess. Da auch die für diese Verbindung berechneten Zahlen mit den gefundenen nicht übereinstimmten, wurden die Werte für eine Formel berechnet, bei welcher zwischen der durch die Verseifung hervorgegangenen Carboxylgruppe und der Amidgruppe des Amidoximrestes Wasser ausgetreten war, analog der Lactambildung bei den o-Amidosäuren. Auf diese Weise stimmten die gefundenen mit den berechneten Werten überein.

Die Theorie erfordert folgende Zahlen:

C_4	48	42,10 %
H_6	6	5,27 „
N_2	28	24,56 „
O_2	32	28,07 „
	114	100,00 %

Man kann sich demnach die Bildungsweise dieses Körpers an folgenden Gleichungen vergegenwärtigen:

$$1)\quad 2\begin{array}{l} CH_2 . CN \\ | \\ CH_2 . CN \end{array} + 2\,NH_2\,OH . HCl + Na_2\,CO_3$$

$$= 2\begin{array}{l} CH_2 . C\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{array} \\ | \\ CH_2 . CN \end{array} + 2\,Na\,Cl + CO_2 + H_2\,O$$

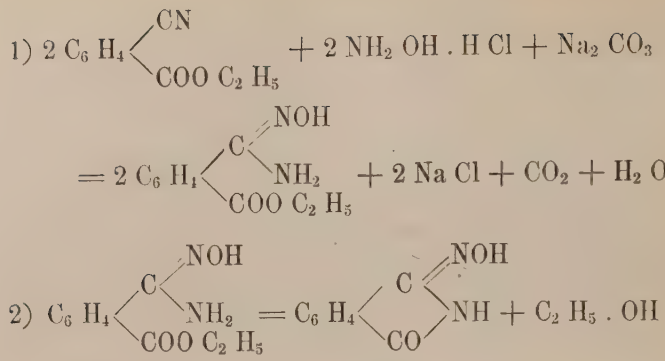
$$2)\quad \begin{array}{l} CH_2 . C\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{array} \\ | \\ CH_2 . CN \end{array} + 2\,H_2\,O = \begin{array}{l} CH_2 . C\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{array} \\ | \\ CH_2 . COOH \end{array} + NH_3$$

$$3)\quad \begin{array}{l} CH_2 . C\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{array} \\ | \\ CH_2 . COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 . C\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NH \end{array} \\ | \qquad\quad / \\ CH_2 . CO \end{array} + H_2\,O$$

Eine analog konstituierte Verbindung wurde schon von Gustav Müller[1]) dargestellt. Er liess auf 1 Molekül o-Cyanbenzoësäureäthyläther 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und $^1/_2$ Molekül Natriumcarbonat einwirken. Die Cyangruppe geht dabei in die Amidoximgruppe über, und es spaltet sich Alkohol ab. Der Prozess verläuft, in Gleichungen ausgedrückt, in folgenden Phasen:

---

[1]) Müller. Ber. d. d. chem. Ges. XIX. 1498



Analog diesem Körper, dem Phtalimidoxim, wird der von mir dargestellte Succinimidoxim genannt werden müssen, als ein Succinimid, in dem ein Sauerstoffatom durch die Oximidgruppe vertreten ist.

Das Succinimidoxim ist löslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Es besitzt sowohl saure als auch basische Eigenschaften. Die Lösung in Natronlauge hat eine blaugrüne Farbe. Das in Alkohol lösliche salzsaure Salz krystallisiert in konzentrisch gruppierten Nadeln, die bei 98° schmelzen. Das Pikrat, das sich beim Stehen einer konzentrierten Lösung ausscheidet, schmilzt bei 212°. Durch Silbernitrat erfolgt keine Fällung. Das Kupfersalz ist moosgrün, das Bleisalz weiss. Beide fallen erst auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak aus. Mit Eisenchlorid giebt das Succinimidoxim eine rotbraune Färbung, mit Fehlingscher Lösung gekocht einen rotbraunen krystallinischen Niederschlag und nicht den für die meisten Amidoxime charakteristischen schmutziggrünen.

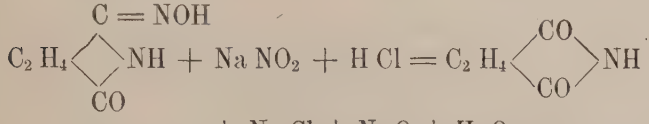
Zum Nachweise der Konstitution wurde das Succinimidoxim mit salpetriger Säure behandelt. Seine wässerige Lösung wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit, ebenfalls in Wasser gelöst, versetzt, und unter Abkühlung tropfenweise Salzsäure zugegeben. Durch einen glimmenden Spahn konnte das dabei entweichende Stickstoffoxydulgas nachgewiesen werden. Beim Eindampfen der Lösung schied sich Succinimid ab, das aus Aceton umkrystallisiert wurde. Es gab mit Eisenchlorid keine Färbung mehr. Durch seinen

Schmelzpunkt 126°, Löslichkeitsverhältnisse und eine Stickstoffbestimmung wurde es identifiziert.

Letztere ergab folgendes Resultat:
0,1214 gr Substanz gaben bei 761,8 mm Barometerstand und 24,5° 15,4 cbcm Stickstoff.

Theorie für $C_4H_5NO_2$:		Versuch:
N	14,14 %	14,31 %

Die dabei stattfindende Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



$$C_2H_4\begin{cases}C=NOH\\NH\\CO\end{cases} + NaNO_2 + HCl = C_2H_4\begin{cases}CO\\NH\\CO\end{cases} + NaCl + N_2O + H_2O$$

Noch auf einem anderen Wege gelang es, das Succinimidoxim darzustellen. René Drouin[1]) giebt an, dass bei mehrstündigem Erhitzen von Äthylencyanid mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr bei einer Temperatur von 110° Succinaminsäurenitril gebildet wird. Dieses zerfällt zwischen 210 und 220° unter Bräunung, ohne vorher zu schmelzen. Es ist kaum löslich in Alkohol und unlöslich in Äther etc.

Auf dieses Nitril liess ich Hydroxylamin in der bekannten Weise einwirken, indem es acht Stunden lang in Verschlussflaschen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat bei einer Temperatur von 60 – 70° digeriert wurde. Nachdem die Lösung zur Trockne verdampft war, wobei Ammoniak entwich, wurde der Rückstand mit heissem absoluten Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 197°, dem Schmelzpunkt des Succinimidoxims, unter Zersetzung schmolzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultät:
0,1810 gr Substanz gaben bei 747,4 mm Barometerstand und 16° 37,8 cbcm Stickstoff.

Theorie für $C_4H_6N_2O_2$:		Versuch:
N_2	24,56 %	24,02 %

Diese zweite Bildungsweise des Succinimidoxims lässt sich durch folgende Gleichungen darstellen:

[1]) René Drouin. Compt. rend. 108. 675.

1) $\begin{matrix} CH_2 . CN \\ | \\ CH_2 . CN \end{matrix} + NH_3 + C_2H_5OH = \begin{matrix} CH_2 . CN \\ | \\ CH_2 . CO . NH_2 \end{matrix} + C_2H_5 . NH_2$

2) $2 \begin{matrix} CH_2 . CN \\ | \\ CH_2 . CO . NH_2 \end{matrix} + 2\,NH_2OH . HCl + Na_2CO_3 =$

$2 \begin{matrix} CH_2 . C(NOH)NH_2 \\ | \\ CH_2 . CO . NH_2 \end{matrix} + 2\,NaCl + CO_2 + H_2O$

3) $\begin{matrix} CH_2 . C(NOH)NH_2 \\ | \\ CH_2 . CO\,NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 . C = NOH \\ | \quad\quad NH \\ CH_2 . CO \end{matrix} + NH_3$

Während bei der ersten Darstellungsweise, ebenfalls aus Äthylencyanid, die Ringschliessung unter Wasseraustritt vor sich geht, wird sie hier durch den Austritt von Ammoniak bedingt.

Noch auf einem dritten Wege wurde diese neue Verbindung erhalten. Sembritzki stellte durch Einwirkung von 2 Molekülen Hydroxylamin auf Äthylencyamid beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur das bei 188° schmelzende Succinendiamidoxim[1]) dar, während sich bei der Einwirkung in der Wärme Ammoniak zwischen den beiden Amidgruppen abspaltet und sich das 2 Moleküle Krystallwasser enthaltende Succinenimidodioxim[2]) bildet. Dasselbe schmilzt, wie ich nachträglich bemerke, da Sembritzki es unterlassen hat, bei 207°, wenn man ihm aber das Krystallwasser durch Trocknen entzieht, bei 198°. Diese letztere Substanz wurde in Salzsäure gelöst und mit 1 Molekül Natriumnitrit versetzt. Unter Entwicklung von Stickstoffoxydulgas entstand auch so das Succinimidoxim nach der Gleichung:

$\begin{matrix} CH_2 . C = NOH \\ | \quad\quad NH \\ CH_2 . C = NOH \end{matrix} + NaNO_2 + HCl = \begin{matrix} CH_2 . C = NOH \\ | \quad\quad NH \\ CH_2 . CO \end{matrix} + NaCl + N_2O + H_2O$

[1]) Sembritzki, Ber. d. d. chem. Ges, XXII. 2958.
[2]) Sembritzki, Ibid. XXII. 2964.

Endlich sollte dieser neue Körper durch Einwirkung von 1 Molekül Hydroxylamin auf Succinimid dargestellt werden, in der Hoffnung, dass sich unter Wasserabspaltung das Succinimidoxim bilden würde. Es entstand aber dabei die durch Zusammentritt von 2 Molekülen Succinimid resultierende Disuccinimidodihydroxamsäure, welche ich nachher beschreiben werde.

Bei der Einwirkung von 1 Molekül Hydroxylamin auf 1 Molekül Äthylencyanid in der Kälte bei längerem Stehen entstand das von Sembritzki dargestellte bei 188° schmelzende Succinendiamidoxim.

Um die Verseifung, die bei der zuerst angegebenen Darstellung des Succinimidoxims stattfindet, zu verhindern, wurde bei einem weiteren Versuche jegliches Wasser ausgeschlossen. 1 Molekül Äthylencyanid, in absolutem Alkohol gelöst, wurde mit einer ebenfalls absolut alkoholischen Lösung von 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat, dessen Salzsäure durch die berechnete Menge Natriumalkoholat in Freiheit gesetzt war, acht Stunden bei 70° in Verschlussflaschen digeriert. Neben dem Kochsalz hatte sich eine andere Substanz ausgeschieden, die von jenem durch Schütteln mit kaltem Wasser getrennt werden konnte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser schmolz sie bei 188°. Hierdurch, sowie durch ihre Eigenschaften und ihre Analyse wurde sie als Succinendiamidoxim identifiziert.

Die letztere ergab folgende Resultate:

1) 0;2549 gr Substanz gaben 0,3027 gr Kohlensäure und 0,1638 gr Wasser.
2) 0,1977 gr Substanz gaben bei 765,8 mm Barometerstand und 21,5° 65,3 cbcm Stickstoff.

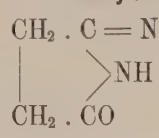
	Theorie:		Versuch:	
			I.	II.
C_4	48	32,88 %	32,39 %	—
H_{10}	10	6,85 „	7,14 „	—
N_4	56	38,35 „	—	37,99 %
O_2	32	21,92 „	—	—
	146	100,00 %		

Bemerkenswert ist, dass trotz Arbeitens in der Wärme sich nicht Ammoniak zwischen den beiden Amidgruppen

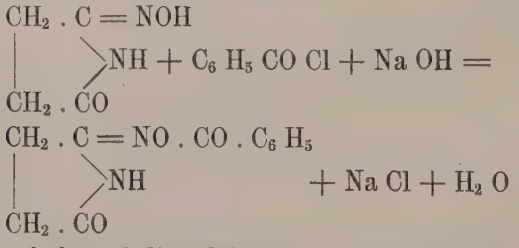
abspaltete. Nur ganz geringe Mengen des Succinenimidodioxims konnten nachgewiesen werden.

Wie aus den vorstehenden Versuchen ersichtlich ist, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, in der Bernsteinsäurereihe ein cyaniertes Amidoxim, bezüglich einen dazu isomeren Körper darzustellen.

Benzoylsuccinimidoxim.



Das Benzoylderivat wurde nach der Baumann-Schottenschen Methode erhalten. Das Succinimidoxim wird in der berechneten Menge Natronhydrat gelöst. Die Lösung hat, wie schon oben gesagt, eine blaugrüne Farbe. Hierauf wird die äquivalente Menge Benzoylchlorid zugegeben, wobei sogleich ein weisser Niederschlag entsteht. Man schüttelt so lange, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, und lässt 12 Stunden lang mit stark verdünntem Ammoniak stehen, um die beim Benzoylieren entstehende Benzoësäure zu entfernen. Nach dem Abfiltrieren wird der Niederschlag in Chloroform gelöst und mit Ligroin gefällt. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation wird der Körper schliesslich aus Chloroform umkrystallisiert. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Man erhält auf diese Weise ein weisses Pulver, das bei bei 184° schmilzt. Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Äther und unlöslich in Wasser und Ligroin. Es löst sich in Salzsäure, aber nicht in Kalilauge.

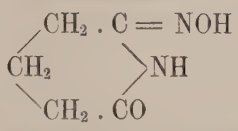
Die Analyse ergab folgende Resultate:

1) 0,2165 gr Substanz gaben 0,4780 gr Kohlensäure und 0,0974 gr Wasser.

2) 0,1935 gr Substanz gaben bei 753,4 mm Barometerstand und 25° 22,3 cbcm Stickstoff.

	Theorie:		Versuch:	
			I.	II.
C_{11}	132	60,55 %	60,21 %	—
H_{10}	10	4,59 „	4,99 „	—
N_2	28	12,84 „	—	12,82 %
O_3	48	22,02 „	—	—
	218	100,00 %		

Glutarimidoxim.



Als Ausgangsmaterial für die analogen Versuche in der Glutarsäurereihe diente das Trimethylencyanid. Es wurde nach demselben Verfahren wie das Äthylencyanid gewonnen, nur muss man hier längere Zeit, ungefähr acht Stunden lang, das Trimethylenbromid mit Cyankalium in alkoholischer Lösung kochen. Beim Destillieren unter vermindertem Druck findet gar keine Zersetzung statt, und durch vorsichtige Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure konnte fast quantitative Ausbeute erreicht werden.

Zuvor seien noch einige in dieses Gebiet einschlagende Versuche von Biedermann[1]) kurz erwähnt. Derselbe erhielt bei der Einwirkung von 2 Molekülen Hydroxylamin auf Trimethylencyanid in Verschlussflaschen bei 60—70° nebeneinander das bei 233° schmelzende Glutarendiamidoxim und das bei 193° schmelzende Glutarenimidodioxim, das aus dem ersteren durch Ammoniakabspaltung entsteht, analog den von Sembritzki dargestellten Körpern in der Bernsteinsäurereihe. Bei der Einwirkung von 1 Molekül Hydroxylamin auf Trimethylencyanid bei gewöhnlicher Temperatur erhielt jener, wie schon anfangs erwähnt, einen dem γ-Cyanbutenylamidoxim isomeren Körper, der bei 103° schmilzt.

Um zu sehen, ob eine dem Succinimidoxim analoge Verbindung auch in der Glutarsäurereihe entsteht, wurde

[1]) Biedermann, Ber. d. d. chem. Ges. XXII. 2967.

1 Molekül Trimethylencyanid mit 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und ½ Molekül Natriumcarbonat in wässerig-alkoholischer Lösung acht Stunden lang bei 60—70° in Verschlussflaschen digeriert. Nach dem Erkalten hatte sich ein weisser Niederschlag ausgeschieden, der grösstenteils aus dem bei 233° schmelzenden Glutarendiamidoxim bestand. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, wobei Ammoniak entwich, und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Nach dem Einengen und Erkalten des Alkohols schied sich ein Körper aus, der etwas über 190° schmolz, und den ich zuerst für das bei 193° schmelzende Glutarenimidodioxim hielt. Durch eine Stickstoffbestimmung wurde er aber nach mehrmaligem Umkrystallisieren als das bei 196° schmelzende Glutarimidoxim identifiziert.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1768 gr Substanz gaben bei 773 mm Barometerstand und 17° 33,3 cbcm Stickstoff.

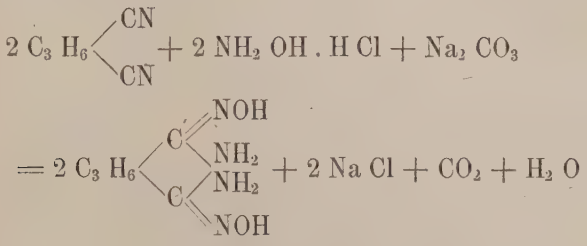
Theorie für $C_5 H_8 N_2 O_2$:	Versuch:
N_2 21,87 %/°	22,33 %

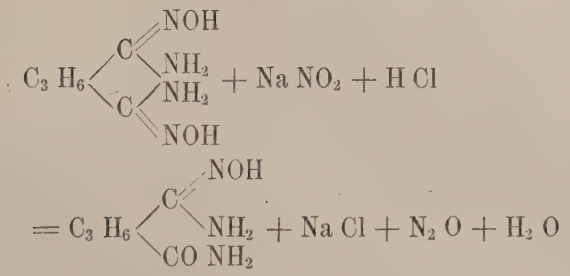
Das Glutarenimidodioxim erfordert 32,56 % Stickstoff.

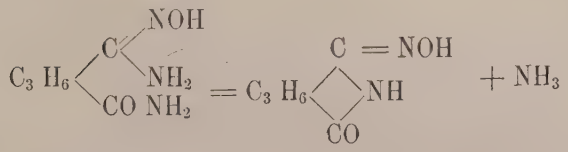
Die Bildung dieses Körpers ist natürlich analog der des Succinimidoxims aus Äthylencyanid. Es bildet sich zuerst das cyanierte Amidoxim, dann wird die Cyangruppe verseift, und schliesslich spaltet sich zwischen der Carboxyl- und Amidgruppe Wasser ab.

Das Glutarimidoxim kann man noch auf einem anderen Wege gewinnen. Durch die Güte des Herrn Dr. Biedermann war ich in den Besitz einiger Gramme des bei 233° schmelzenden Glutarendiamidoxims gelangt. Auf diesen Körper liess ich 1 Molekül salpetriger Säure in der Weise einwirken, dass er, in Salzsäure gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt wurde. Wenn man alsdann mit Sodalösung genau neutralisiert, so fällt etwas unverändertes Glutarendiamidoxim aus. Nach dem Abfiltrieren engt man das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Es scheiden sich nach dem Erkalten weisse Nadeln von Glutarimidoxim ab, die, aus heissem Wasser umkrystallisiert, bei 196° schmelzen. Es ist auffallend, dass dieser Körper fast denselben Schmelzpunkt hat wie das Succinimidoxim.

Durch das 1 Molekül salpetrige Säure wird nur die eine Amidoximgruppe in die Säureamidgruppe umgewandelt und zwischen dieser und der noch übrigen Amidoximgruppe spaltet sich Ammoniak ab. Die Bildungsweise dieser Verbindung lässt sich daher durch folgende Gleichungen klar machen:

1)


2)


3)


Dieser Körper sollte auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das noch unbekannte Glutaraminsäurenitril dargestellt werden, allein es gelang bis jetzt nicht, letzteres durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Trimethylencyanid im Einschlussrohr zu gewinnen.

Das Glutarimidoxim ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, kaum löslich in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform. Es löst sich sowohl in Salzsäure als auch in Kalilauge. Durch Silbernitrat erfolgt keine Fällung. Das Kupfersalz ist hellgrün, das Bleisalz weiss; sie fallen auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak aus. Mit Eisenchlorid entsteht eine braune Färbung, Fehling'sche Lösung wird nur grün gefärbt und giebt keinen Niederschlag.

Zum Nachweise der Konstitution wurde der Körper in Salzsäure gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Beim Eindampfen schied sich Glutarimid ab, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 152° schmolz.

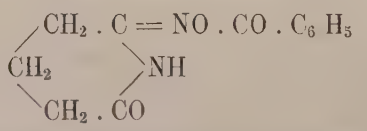
Die Analyse des Glutarimidoxims ergab folgende Werte:

1) 0,1570 gr Substanz gaben 0,2676 gr Kohlensäure und 0,0928 gr Wasser.
2) 0,1637 gr Substanz gaben bei 770 mm Barometerstand und 17° 30,5 cbcm Stickstoff.

	Theorie:		Versuch:	
			I.	II.
C_5	60	46,88 %	46,49 %	—
H_8	8	6,25 „	6,56 „	—
N_2	28	21,87 „	—	21,99 %
O_2	32	25,00 „	—	—
	128	100,00 %		

Auch bei diesen Versuchen entstand nicht das von Biedermann dargestellte, bei 103° schmelzende Umwandlungsprodukt des γ-Cyanbutenylamidoxims.

Benzoylglutarimidoxim.



Das Benzoylderivat wurde nach der beim Benzoylsuccinimidoxim beschriebenen Baumann-Schottenschen Methode erhalten.

Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, kaum löslich in Äther und unlöslich in Wasser und Ligroin. Ferner löst es sich in Salzsäure, aber nicht in Kalilauge. Es krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, die bei 160° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

1) 0,2020 gr Substanz gaben 0,4573 gr Kohlensäure und 0,1025 gr Wasser.
2) 0,1500 gr Substanz gaben bei 772,2 mm Barometerstand und 16,5° 15,5 cbcm Stickstoff.

	Theorie:		Versuch:	
			I.	II.
C_{12}	144	62,07 %	61,74 %	—
H_{12}	12	5,17 „	5,64 „	—
N_2	28	12,07 „	—	12,26 %
O_3	48	20,69 „	—	—
	232	100,00 %		

Disuccinimidodihydroxamsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2 . CO . NH . OH \qquad\qquad OH . NH . CO . CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_2 . CO \text{———} NH \text{———} CO . CH_2 \end{array}$$

Wie schon beim Succinimidoxim bemerkt wurde, wollte ich dieses durch Einwirkung von 1 Molekül Hydroxylamin auf Succinimid darstellen. Zu diesem Zwecke wurde 1 Molekül des letzteren Körpers mit 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und $^1/_2$ Molekül Natriumcarbonat in der gewohnten Weise bei 60—70° digeriert, und weiter genau so verfahren, wie beim Succinimidoxim angegeben. Beim Abkühlen und langsamen Verdunsten des Alkohols schieden sich prachtvolle, stark glänzende Nadeln aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 171° schmolzen. Zeigten schon die Krystallform und der Schmelzpunkt, dass nicht das Succinimidoxim entstanden war, so offenbarte sich dies noch mehr durch die Reaktion mit Eisenchlorid. Während dieses Reagens bei letztgenanntem Körper eine braune Färbung hervorruft, zeigte sich hier eine ausserordentlich intensive dunkel kirschrote Farbe.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Resultate:

1) 0,2282 gr Substanz gaben 0,3230 gr Kohlensäure und 0,1147 gr Wasser.
2) 0,1946 gr Substanz gaben bei 755,7 mm Barometerstand und 23° 29,2 cbcm Stickstoff.
3) 0,1806 gr Substanz gaben 0,2571 gr Kohlensäure und 0,0853 gr Wasser.
4) 0,1860 gr Substanz gaben bei 758,4 mm Barometerstand und 27° 28 cbcm Stickstoff.

Versuch:

	I.	II.	III.	IV.
C	38,60 %	—	38,82 %	—
H	5,58 „	—	5,25 „	—
N	—	16,91 %	—	16,69 %

Dividiert man zur Ermittlung der Molekularformel die gefundenen Werte durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente, so erhält man ein Verhältnis von

C : H : N : O = 3 . 2 : 5 . 2 : 1 . 2 : 2 . 4 oder = 8 : 13 : 3 : 6

also eine Molekularformel $C_8 H_{13} N_3 O_6$.

Diese verlangt folgende Werte:

Theorie:

C_8	96	38,87 %
H_{13}	13	5,26 „
N_3	42	17,00 „
O_6	96	38,87 „
	247	100,00 %

Da die Substanz, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, sich zersetzt, konnte keine Dampfdichtebestimmung gemacht werden. Leider gab auch die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult-Beckmann'schen Methode durch die Erniedrigung des Gefrierpunktes keine Resultate. In Eisessiglösung ausgeführt, wurde als Molekulargewicht erhalten: 81,25, 87,83 und 92,86 statt 247. Also liegt hier eine Zersetzung der Substanz durch den Eisessig vor. In wässeriger Lösung wurde nur 77,08 gefunden. In Benzol ist der Körper nicht löslich. Auch die Molekulargewichtsbestimmung des Tetrabenzoylproduktes in Eisessig ergab statt 663 nur 103,72.

Wie ist nun die neue Verbindung konstituiert und wie kann man sie sich entstanden denken?

Wenn man die aus der Analyse berechnete Formel

$$C_8 H_{13} N_3 O_6$$

ins Auge fasst, so kann sie sich gebildet haben aus 2 Molekülen Succinimid und 2 Molekülen Hydroxylamin unter Austritt von 1 Molekül Ammoniak, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

$$2\ C_4 H_5 NO_2 + 2\ NH_3 O = C_8 H_{13} N_3 O_6 + NH_3$$

In der That war beim Eindampfen der Lösung ein starker Ammoniakgeruch wahrgenommen worden.

Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde nun folgende Konstitutionsformel als richtig befunden: Hydroxylamin lagert sich unter Sprengung des Ringes an Succinimid in der Weise an, dass die Amidgruppe des Hydroxylamins an die eine Carbonylgruppe tritt, während das Hydroxyl mit der Imidgruppe des Succinimids sich mit der anderen Carbonylgruppe vereinigt. Man erhält also eine Verbindung von der Konstitution

$$\begin{array}{l} CH_2 \,.\, CO \,.\, NH \,.\, OH \\ | \\ CH_2 \,.\, CO \,.\, NH_2 \end{array}$$

Von diesem Körper treten zwei Moleküle unter Austritt eines Moleküls Ammoniak zusammen. Dieses kann auf dreierlei Art erfolgen: Entweder tritt das Ammoniak aus den beiden Oxamidgruppen oder aus einer Oxamid- und einer Amidgruppe oder endlich aus den beiden Amidgruppen aus. Es können also die drei folgenden Produkte entstehen:

1) $\begin{array}{l} CH_2 \,.\, CO \,.\, NH_2 \qquad\qquad\qquad\qquad NH_2 \,.\, CO \,.\, CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_2 \,.\, CO \,.\, NH \,.\, O \,.\, H \quad H \,.\, O \,.\, NH \,.\, CO \,.\, CH_2 \end{array}$

2) $\begin{array}{l} CH_2 \,.\, CO \,.\, NH_2 \quad OH \,.\, NH \,.\, CO \,.\, CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_2 \,.\, CO \,.\, NH \,.\, O \,.\, H \quad NH_2 \,.\, CO \,.\, CH_2 \end{array}$

3) $\begin{array}{l} CH_2 \,.\, CO \,.\, NH \,.\, OH \quad OH \,.\, NH \,.\, CO \,.\, CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_2 \,.\, CO \,.\, NH_2 \qquad\quad H \quad H \,N \,.\, CO \,CH_2 \end{array}$

Da der gefundene Körper sauer reagiert, kommt die erste Formel nicht in Betracht, da dies eine Base wäre. Bei der Analyse des Kupfersalzes wurde gefunden, dass zwei Atome Kupfer in das Molekül eintraten. Dies wäre bei einer Verbindung von der zweiten Zusammensetzung kaum denkbar. Dagegen stehen alle von mir ausgeführten Reaktionen mit der Konstitution des dritten Körpers in Einklang, so dass diese als die richtige bezeichnet werden muss.

Danach ist die Substanz vor allem eine Hydroxamsäure.

Darauf wies schon die anfangs erwähnte dunkelkirschrote Färbung mit Eisenchlorid hin, die für diese Körperklasse charakteristisch ist. Ferner mag angeführt werden, dass C. Hoffmann[1]) solche Verbindungen, z. B. die Acethy-

[1]) Hoffmann. Ber. d. d. chem. Ges. XXII. 2854.

droxamsäure, aus den Amiden mit Hydroxylamin schon dargestellt hat, also auch eine Bildungsweise derselben aus den Imiden ziemlich wahrscheinlich war.

Zur Konstitution der Hydroxamsäuren bemerke ich, dass diese nach Versuchen, welche Herr Prof. Tiemann ausgeführt und mir mitgeteilt hat, wohl zu den tautomeren Substanzen gehören, in denen das leicht bewegliche Wasserstoffatom wechselnde Stellungen einnehmen kann. Für gewöhnlich werden sie als hydroxylierte Säureamide aufgefasst werden müssen; wenn aber zwei Alkylgruppen oder sonstige Reste eintreten, wird eine Wanderung des Wasserstoffatoms vom Stickstoff an den Sauerstoff stattfinden, und es werden Säuren entstehen, deren Carbonylsauerstoff durch die Oximidgruppe ersetzt ist.

Als weiterer Stützpunkt für die aufgestellte Formel dient der Umstand, dass beim Benzoylieren vier Benzoylgruppen eintreten. Der Imidwasserstoff ist anscheinend nur sehr schwer ersetzbar, denn in keinem der von Sembritzki, Biedermann und mir dargestellten Derivate von Körpern mit Imidgruppen konnte eine Ersetzung dieses Wasserstoffs nachgewiesen werden.

Die Disuccinimidodihydroxamsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, ferner löst sie sich in heissem Alkohol, sie ist schwer löslich in Äther und unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform. Das Silbersalz ist weiss, wird aber schon beim Stehen an der Luft schwarz, so dass es nicht analysiert werden konnte. Das Natriumsalz entsteht beim Zufügen von Natriumalkoholat zu der alkoholischen Lösung der Säure. Das Kupfersalz ist hellgrün, das Bleisalz weiss; sie fallen erst auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak aus. Eine Analyse des Kupfersalzes ergab folgendes Resultat:

0,1690 gr Substanz gaben 0,0729 gr Kupferoxyd.

Theorie für $C_8 H_9 N_3 O_6 Cu_2$:	Versuch:
Cu_2 34,22 %	34,44 %

Wenn man die Säure mit Salzsäure kocht, so scheidet sich beim Erkalten Bernsteinsäure in schönen Krystallen ab. Sie wurde durch ihren Schmelzpunkt 180° und durch Überführung in ihr bei 120° schmelzendes Anhydrid identifiziert. Weiter wurden als Zersetzungsprodukte Hydroxylamin durch

Silbernitrat und Fehling'sche Lösung, sowie Salmiak durch Platinchlorid nachgewiesen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_8 H_{13} N_3 O_6 + 4H_2 O = 2 C_4 H_6 O_4 + 2NH_3 O + NH_3$$

Wenn man die Konstitutionsformel betrachtet, so ist diese Zersetzung leicht erklärlich. Mit Kalilauge ist der Verlauf der Reaktion derselbe.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die bei 266° schmelzen.

Behufs Darstellung einer Succinohydroxamsäure wurden Succinamid in der bekannten Weise bei 60—70° mit freiem Hydroxylamin behandelt. Es entstand aber dabei dieselbe bei 191° schmelzende Disuccinimidodihydroxamsäure. Es tritt hierbei zwischen 1 Molekül Succinamid und 1 Molekül Hydroxylamin 1 Molekül Ammoniak aus, und von dem entstandenen Körper

$$\begin{array}{l} CH_2 . CO . NH . OH \\ | \\ CH_2 . CO . NH_2 \end{array}$$

treten zwei Moleküle unter Ammoniakaustritt in der vorhin beschriebenen Weise zusammen.

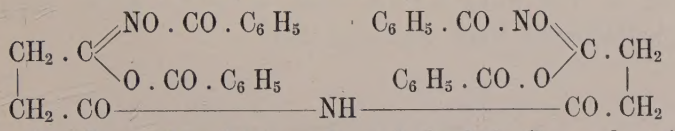
Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1925 gr Substanz gaben bei 774 mm Barometerstand und 17,5° 27,8 cbcm Stickstoff.

Theorie für $C_8 H_{13} N_3 O_6$:	Versuch:
N_3 17,00 %	17,10 %

Leider ist das Succinamid in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich, es findet auch keine Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte bei längerem Stehen darauf statt.

Tetrabenzoyldisuccinimidodihydroxamsäure.



Das Benzoylprodukt wurde nach der beim Benzoylsuccinimidoxim beschriebenen Baumann-Schottenschen Methode gewonnen.

Es ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, nur sehr schwer löslich in heissem Wasser. Man kann es durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigen. Das so erhaltene weisse Pulver schmilzt bei 123°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1) 0,2094 gr Substanz gaben 0,5027 gr Kohlensäure und 0,0846 gr Wasser.
2) 0,1495 gr Substanz gaben bei 769 mm Barometerstand und 15,5° 8,2 cbcm Stickstoff.

	Theorie:		Versuch:	
			I.	II.
C_{36}	432	65,16 %	65,34 %	—
H_{29}	29	4,38 „	4,49 „	—
N_3	42	6,33 „	—	6,51 %
O_{10}	160	24,13 „	—	—
	663	100,00 %		

Zum Schluss mag noch bemerkt werden, dass auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Bernsteinsäureanhydrid und Phtalimid Hydroxamsäuren erhalten wurden, wie an der Reaktion mit Eisenchlorid ersichtlich war. Ihre Isolierung und genauere Untersuchung wurde aber bis jetzt noch nicht ausgeführt.

Der experimentelle Teil der vorstehenden Arbeit wurde im I. chemischen Universitäts - Laboratorim zu Berlin im Wintersemester 1889/90 begonnen und im Wintersemester 1890/91 ebendaselbst zu Ende geführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ferd. Tiemann, sowie Herrn Dr. Biedermann für die vielfache Anregung und unausgesetzte Unterstützung, welche mir von ihnen in jeder Hinsicht zu Teil geworden ist, auch an dieser Stelle meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

THESEN.

I.

In den Amidosäuren ist der Stickstoff fünfwertig.

II.

Es müssen zwei Hydrate der schwefligen Säure angenommen werden; ihre Metallsalze sind unsymmetrisch konstituiert.

III.

Die Hypothese, dass die Elektrolyten in verdünnten Lösungen in Jonen gespalten seien, ist nicht von allgemeiner Gültigkeit.

VITA.

Natus sum Fridericus Garny Moenofrancofurtanus die XXVII. mensis Februarii anni h. s. LXIX., patre Georgio, matre Cathinka, e gente Birkenholz, quos adhuc deus benignus mihi servavit. Fidei addictus sum evangelicae.

Postquam realgymnasium patriae meae, quod dicitur Wöhlerschule, per duodecim annos frequentavi, testimonium maturitatis adeptus sum. Deinde in universitatibus Herbipolis, Berolini studiis per octo semestria me dedi chemicis, physicis, mineralogicis, geologicis, philosophicis scholisque interfui virorum illustrissimorum: Biedermann, Dilthey, E. Fischer, Friedheim, Gabriel, Heydweiller, de Hofmann, Knorr, Kohlrausch, Pringsheim, Rammelsberg, Röntgen, de Sandberger, Tiemann, Wesendonk, Will.

Quibus omnibus praeceptoribus cum gratias ago quam maximas, tum praecipue L. Knorr atque F. Tiemann, qui in experimentis chemicis summa liberalitate atque humanitate me adjuvabant.